

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40554

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/312  
21/316  
21/768

H 0 1 L 21/312  
21/316  
21/90

C  
G  
S

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-196064

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月22日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 中田 義弘

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 福山 俊一

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜形成材料、並びにこれを用いた絶縁膜形成方法及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 多層配線構造において低誘電率で且つ信頼性の高い優れた絶縁膜の形成を可能にする材料を提供し、またこの材料を用いて多層配線の絶縁膜を形成する方法及びその絶縁膜を含む半導体装置を提供する。

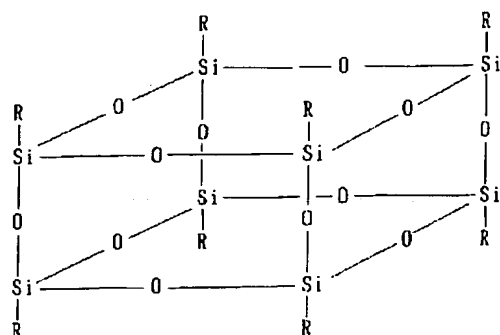
【解決手段】 本発明の絶縁膜形成材料は、S i s の籠型構造のシロキサンを5 0 v o l %以上含むシロキサン組成物からなる。絶縁膜を形成するためには、基板上にこの材料から形成した被膜を3 0 0℃以下の温度及び3 0 0℃より高く4 5 0℃以下の温度でそれぞれ熱処理するか、あるいは被膜に3 0 0℃以下の温度で紫外線を照射するか、あるいは被膜に3 0 0℃以下の温度で紫外線を照射しそして3 0 0℃より高く4 5 0℃以下の温度で熱処理を施す。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下式

【化 1】



(この式中のRは、それぞれ独立に、水素、フッ素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、あるいはフェニル基である)で表されるSiの籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成材料。

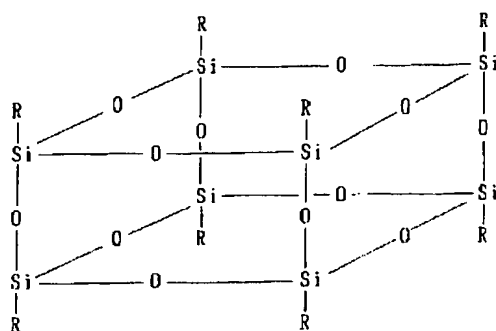
【請求項 2】 前記Siの籠型構造のシロキサンの式の中のRが水素である、請求項 1 記載の絶縁膜形成材料。

【請求項 3】 前記Siの籠型構造のシロキサンの式の中のRが水素とフッ素である、請求項 1 記載の絶縁膜形成材料。

【請求項 4】 前記Siの籠型構造のシロキサンの式の中のRがフッ素である、請求項 1 記載の絶縁膜形成材料。

【請求項 5】 下式

【化 2】

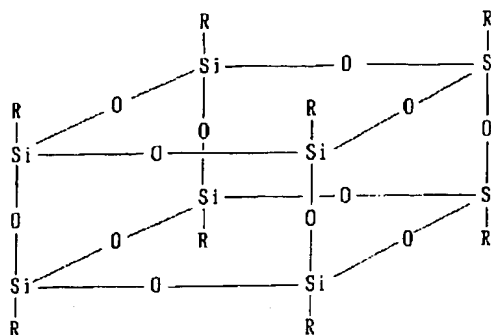


(この式中のRは、それぞれ独立に、水素、フッ素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、あるいはフェニル基である)で表されるSiの籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料を基板に塗布して被膜を形成し、この被膜に300℃以下の温度で第一の熱処理を施し、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理を施して絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項 6】 下式

【化 3】

2

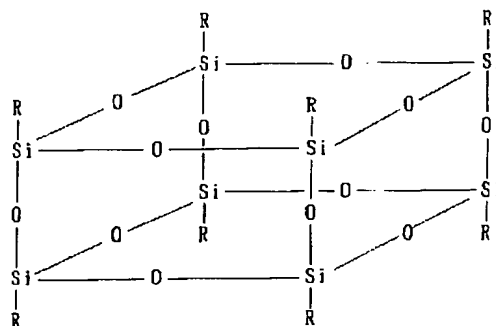


10

(この式中のRは、それぞれ独立に、水素、フッ素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、あるいはフェニル基である)で表されるSiの籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料を基板に塗布して被膜を形成し、そしてこの被膜に300℃以下の温度で紫外線を照射して絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項 7】 下式

【化 4】



30

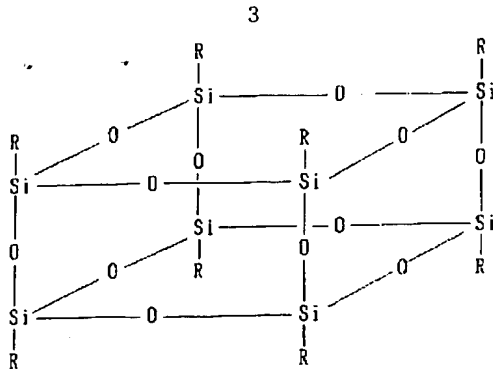
(この式中のRは、それぞれ独立に、水素、フッ素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、あるいはフェニル基である)で表されるSiの籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料を基板に塗布して被膜を形成し、この被膜に300℃以下の温度で紫外線を照射し、次いで300℃より高く450℃以下の温度で熱処理を施して絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項 8】 300℃より高く450℃以下の温度での熱処理を酸素含有量1%以下の不活性ガス中又は真空中で行う、請求項 5 又は 7 記載の方法。

【請求項 9】 前記Siの籠型構造のシロキサンの式の中のRが水素及びフッ素の一方又は両方である、請求項 5 から 8 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】 配線層と絶縁層を交互に積層して形成した多層配線構造を含む半導体装置であって、下式

【化 5】



(この式中のRは、それぞれ独立に、水素、フッ素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、あるいはフェニル基である)で表される $\text{Si}_8$ の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料から形成した絶縁膜の層を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項11】 前記 $\text{Si}_8$ の籠型構造のシロキサンの式中のRが水素及びフッ素の一方又は両方である、請求項9記載の半導体装置。 \*

$$T = 1 / 2 R C L^2$$

(I)

【0005】そして絶縁膜の誘電率を $\epsilon_r$ とすれば、式(1)の配線間容量Cは下記の式(2)で表される。 ※

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d$$

【0007】なお、この式において、Sは電極面積、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、dは膜厚を表す。これらの式から明らかに、配線遅延Tを小さくするためには、絶縁膜の低誘電率化が有効な手段となる。

【0008】従来、半導体集積回路の多層配線における絶縁材料としては、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、窒化珪素( $\text{SiN}$ )、磷珪酸ガラス(PSG)等の無機材料、あるいはポリイミド、有機SOGなどの有機系高分子が用いられてきた。しかし、無機材料の膜の中で最も低い誘電率を示すCVD- $\text{SiO}_2$ 膜で、誘電率は約4程度である。また、低誘電率CVD膜として最近検討されている $\text{SiOF}$ 膜で、誘電率は約3.3～3.5であるが、この膜は吸湿性が高く、使用しているうちに誘電率が上昇するという問題がある。

【0009】一方、2.5～3.0と低い値の誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200～350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、有機SOG膜では、多層配線パターン形成時においてレジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッシングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点がある。また、有機SOGを含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウム及びアルミニウムを主体とした合金や、銅及び銅を主体とした合金に対する密着性が低いため、配線脇にボイド(配線と絶縁材料との間にできる空隙)を生じ、そこへ水分

### \* 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路の多層配線における絶縁膜を形成するための材料、及びこの材料を用いて形成した絶縁膜を含む半導体装置に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路の集積度の増加及び素子密度の向上に伴い、特に半導体素子の多層化への要求が高まっている。更に、配線の微細化による配線容量の増加を防ぐために、配線を厚くすることがますます必要とされている。こうしたことから、多層構造の半導体集積回路における配線による段差はますます大きくなる傾向がある。

【0003】一方、配線遅延(T)は、配線抵抗(R)と配線間の容量(C)により影響を受け、配線長をLとすれば、下記の式(1)で示される。

#### 【0004】

【数1】

#### ※ 【0006】

【数2】

(II)

が侵入して配線腐食を招く可能性があり、更にこの配線脇ボイドは多層配線を形成するためのビアホール開口時に位置ずれが生じた際に配線層間でのショートを引き、信頼性を低下させる問題がある。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記のいくつかの問題を解消して、多層配線構造において低誘電率で且つ信頼性の高い優れた絶縁膜の形成を可能にする材料を提供することにある。この絶縁膜形成材料を用いて多層配線の絶縁膜を形成する方法、及び絶縁膜形成材料を用いて形成した絶縁膜を含む信頼性の高い半導体装置を提供することも、本発明の目的である。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の絶縁膜形成材料は、 $\text{Si}_8$ の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなることを特徴とする。

【0012】 また、本発明の一つの絶縁膜形成方法(第一の方法)は、 $\text{Si}_8$ の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料を基板に塗布して被膜を形成し、この被膜に300℃以下の温度で第一の熱処理を施し、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理を施して絶縁膜を形成することを特徴とする。

【0013】 本発明のもう一つの絶縁膜形成方法(第二の方法)は、 $\text{Si}_8$ の籠型構造のシロキサンを50vol%

1%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料を基板に塗布して被膜を形成し、そしてこの被膜に300℃以下の温度で紫外線を照射して絶縁膜を形成することを特徴とする。

【0014】本発明の更にもう一つの絶縁膜形成方法(第三の方法)は、 $\text{Si}_3$ の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料を基板に塗布して被膜を形成し、この被膜に300℃以下の温度で紫外線を照射し、次いで300℃より高く450℃以下の温度で熱処理を施して絶縁膜を形成

【0015】また、本発明の半導体装置は、配線層と絶\*

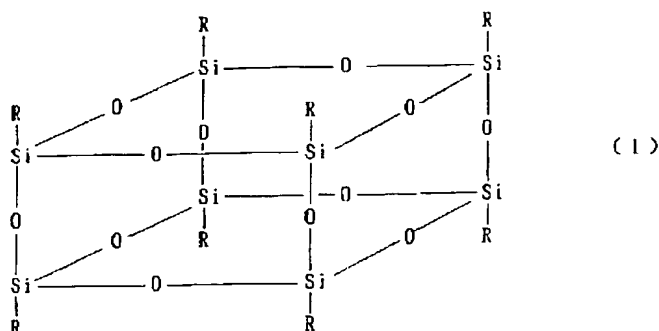
\*縁層を交互に積層して形成した多層配線構造を含む半導体装置であって、 $\text{Si}_3$ の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料から形成した絶縁膜の層を含むことを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明においては、 $\text{Si}_3$ の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物を絶縁膜形成材料として使用する。 $\text{Si}_3$ の籠型構造のシロキサンは、下式

【0017】

【化6】



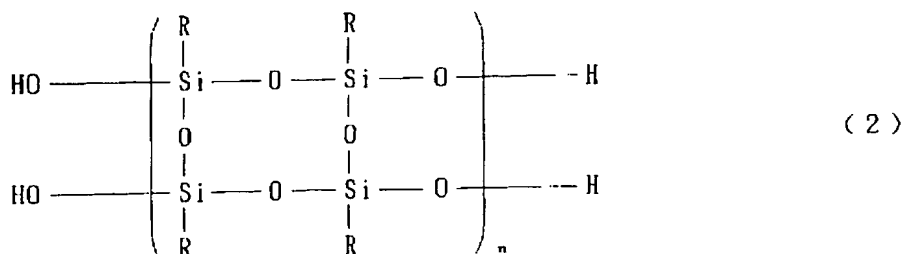
【0018】で表される立方体状の構造を有し、この立方体の各頂点にケイ素原子が存在し、立方体の各辺の中間に酸素原子が存在している。この式の各ケイ素原子に結合したRは、それぞれ独立に、H、F、あるいは有機基である。有機基の代表例を挙げると、炭素数1～6のアルキル基(例、メチル基、エチル基等)、炭素数1～6のアルケニル基(例、ビニル基等)、あるいはフェニル基である。有機基を含むシロキサンから得られた膜は、半導体集積回路の多層配線構造を作る工程でレジス\*

※ト剥離などに使用される酸素プラズマアッシングにより酸化され、クラック発生の原因になることがあるので、上式のRとしてより好ましいものはHあるいはFである。

【0019】このような $\text{Si}_3$ の籠型構造シロキサンは、下式

【0020】

【化7】



【0021】で表されるような、一般にラダーシロキサンと称されるポリシロキサン(この式のRは上記と同じものを表し、nは正の整数を表す)を製造する際の副生物として生成され、製造されたラダーシロキサン中に通常は約10vol%程度含まれている。ラダーシロキサンは、半導体集積回路の多層配線構造の絶縁膜材料として使用されることがあるが、その場合には、副生物の $\text{Si}_3$ 籠型構造シロキサンを除去したものが使用されている。

【0022】本発明で使用する $\text{Si}_3$ 籠型構造シロキサンは、ラダーシロキサンの製造に伴い副生されたものを

濃縮あるいは分離して使用してもよいし、あるいは特に合成したものを使用してもよい。ラダーシロキサン中の副生 $\text{Si}_3$ 籠型構造シロキサンを濃縮あるいは分離するには、例えば、特定の溶媒に対する $\text{Si}_3$ 籠型構造シロキサンとラダーシロキサンの溶解度の差を有利に利用することができる。

【0023】 $\text{Si}_3$ 籠型構造のシロキサンは、先に示した構造式(1)から明らかなように立方体状の分子内に微小空間を有するため、架橋による高分子化で低密度な絶縁膜を形成し、それによりその絶縁膜の誘電率を低減できる。また、本発明により得られた絶縁膜は、 $\text{Si}_3$

籠型構造シロキサンを表す上記の式(1)のRが有機基を含まない限り無機膜であるため、レジストアッシング処理時に酸素プラズマによる酸化を受けない。更に、RがHである場合には、Si-H結合は撥水性であるため、CVD-SiOF膜において認められるような吸湿による誘電率上昇を効果的に抑制できる。したがって、本発明により応答速度の速い半導体集積回路が得られる。

【0024】本発明の絶縁膜形成材料を構成するシロキサン組成物は、Si<sub>s</sub> 籠型構造のシロキサン成分を少なくとも50vol%含んでいれば特に限定されない。Si<sub>s</sub> 籠型構造シロキサン以外のシロキサン成分としては、例えば、先に言及したラダーシロキサンや、ゾルゲル法で絶縁膜を形成可能なシロキサンや、あるいはそのようなシロキサンの任意の混合物等を使用することができる。この場合、Si<sub>s</sub> 籠型構造シロキサン以外のシロキサン成分も、側鎖に有機基を持つものより、HあるいはFを持つものを使用の方が好ましい。

【0025】本発明の第一の方法により絶縁膜を形成する際には、本発明の絶縁膜形成材料を、例えばスピコート法により、基板(通常は金属配線を有する基板)上に塗布し、300℃以下の温度で第一の熱処理を行うことにより溶媒を乾燥させるとともにSi<sub>s</sub> 籠型構造のシロキサンを架橋させ(このとき、Si<sub>s</sub> 籠型構造シロキサン以外のシロキサン成分の架橋も進行する)、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理(アニール)を行うことにより低誘電率の絶縁膜を形成できる。第一の熱処理を300℃以下とするのは、架橋が過度に進行しないようにして架橋の度合いを調節しやすくするためであり、第二の熱処理を300℃より高く450℃以下の温度とするのは、この温度範囲がアニールにとって一般に都合がよいからである。

【0026】第一の熱処理によるシロキサンの架橋は、酸化によるSi-O-Si結合の形成によって進行するため、この第一の熱処理は大気中で有利に行うことができる。また、形成した絶縁膜の示す誘電率を調節するために架橋の度合いを調整してもよく、この架橋度合いの調整は熱処理温度と時間を調整することで行うことができる。

【0027】アニールを目的とする第二の熱処理は、好ましくは酸素1%以下の不活性ガス中又は真空中で行うようにする。これは、第一の熱処理で架橋の度合いを調整して残した、Siに結合した水素やフッ素が、第二の熱処理時の酸化により減少するのを抑制するためである。

【0028】本発明の第二の方法では、ケイ素に結合した水素を含むシロキサンは大気中で紫外線を照射するとSi-O-Si結合を形成して架橋が進行することを利用して、大気中での紫外線照射を行うものである。この場合の処理温度は300℃以下とするのが好ましく、こ

の理由は、300℃を超える温度に加熱すると酸化による架橋が過度に進行して、シロキサンのケイ素に結合した水素やフッ素が減少してしまい、絶縁膜の誘電率の上昇につながるためである。

【0029】本発明の第三の方法では、第二の方法における紫外線照射に加えて、300℃より高く450℃以下の温度での熱処理を行う。この熱処理は、第一の方法における第二の熱処理(アニール)に相当するものであり、やはり酸素1%以下の不活性ガス中又は真空中で行うのが好ましい。

【0030】本発明により形成した絶縁膜の上には、シリコン酸化膜等の別の絶縁膜を、例えば気相成長法等を利用して、形成してもよい。これは、本発明により形成した絶縁膜を外気と遮断し、膜中に残留している水素やフッ素の減少を抑制するのに効果がある。また、この別の絶縁膜は、その後の工程での処理(例えば化学的機械的研磨による平坦化等の処理)で本発明による絶縁膜が損傷を被るのを防止するのに有効である。

【0031】本発明によれば、配線層と絶縁層を交互に積層して形成した多層配線構造を含み、絶縁層の少なくとも一つとして、Si<sub>s</sub>の籠型構造のシロキサンを50vol%以上含むシロキサン組成物からなる絶縁膜形成材料から形成した低誘電率の絶縁膜の層を含む半導体装置が得られる。本発明によるこの半導体装置は、絶縁膜の低誘電率化により高速化が可能であり、吸湿による誘電率の上昇が抑制されて信頼性が向上する。

【0032】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はもちろんこれらの例に限定されるものではない。

【0033】〔実施例1〕上記の式(1)のRが水素であるSi<sub>s</sub> 籠型構造のシロキサンを50vol%含むシロキサン組成物(残りのシロキサンは上記の式(2)で示される分子量3,000のラダーシロキサンであり、式中のRは水素である)の15wt%メチルイソブチルケトン溶液を、シリコン基板上に2500Å(250nm)スピコートし、大気中でホットプレートにて200℃、3分間の熱処理を施してシロキサンを架橋させるとともに、溶媒乾燥を行った。次に、酸素をそれぞれ0.001%から10%まで含む種々の窒素中で、400℃、30分間の熱処理を行い、絶縁膜を形成した。得られた絶縁膜の誘電率は、図1の通りであった。なお、この例及び下記の各例における誘電率は、容量計で配線間容量を測定して、式(II)により計算で求めた。

【0034】〔実施例2〕使用したシロキサン組成物中のSi<sub>s</sub> 籠型構造のシロキサンを、式(1)のRが水素とフッ素(水素：フッ素比=1：1)であるものに替えたことを除いて、実施例1を繰り返した。得られた絶縁膜の誘電率は図1の通りであった。

【0035】〔実施例3〕使用したシロキサン組成物中

のSi<sub>3</sub>籠型構造のシロキサンを、式(1)のRがフッ素であるものに替えたことを除いて、実施例1を繰り返した。得られた絶縁膜の誘電率は図1の通りであった。

【0036】〔実施例4〕実施例1で使用したシロキサン組成物の15wt%メチルイソブチルケトン溶液をシリコン基板上に2500Å(250nm)スピコートし、大気中において200℃のホットプレート上で紫外線を5分間照射してシロキサンを架橋させるとともに、溶媒乾燥を行った。次に、酸素をそれぞれ0.001%から10%まで含む種々の窒素中で、400℃、30分間の熱処理を行い、絶縁膜を形成した。得られた絶縁膜の誘電率は、図2の通りであった。

【0037】〔実施例5〕使用したシロキサン組成物中のSi<sub>3</sub>籠型構造のシロキサンを、式(1)のRが水素とフッ素(水素：フッ素比=1：1)であるものに替えたことを除いて、実施例4を繰り返した。得られた絶縁膜の誘電率は図2の通りであった。

【0038】〔実施例6〕使用したシロキサン組成物中のSi<sub>3</sub>籠型構造のシロキサンを、式(1)のRがフッ素であるものに替えたことを除いて、実施例4を繰り返した。得られた絶縁膜の誘電率は図2の通りであった。

【0039】〔実施例7〕実施例1で使用したシロキサン組成物の15wt%メチルイソブチルケトン溶液をシリコン基板上に2500Å(250nm)スピコート

し、150℃から400℃までのいろいろな加熱温度のホットプレート上で大気中において紫外線を5分間照射してシロキサンを架橋させ、且つ溶媒乾燥を行って、絶縁膜を形成した。得られた絶縁膜の誘電率は、図3の通りであった。

【0040】〔実施例8〕使用したシロキサン組成物中のSi<sub>3</sub>籠型構造のシロキサンを、式(1)のRが水素とフッ素(水素：フッ素比=1：1)であるものに替えたことを除いて、実施例7を繰り返した。得られた絶縁膜の誘電率は図3の通りであった。

【0041】〔実施例9〕使用したシロキサン組成物中のSi<sub>3</sub>籠型構造のシロキサンを、式(1)のRがフッ素であるものに替えたことを除いて、実施例7を繰り返した。得られた絶縁膜の誘電率は図3の通りであった。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、低誘電率で信頼性の高い絶縁膜を得ることができる。また、この絶縁膜を採用することにより、多層配線構造における応答速度の向上を図り、多層配線を含む半導体装置の性能向上に寄与することができる。

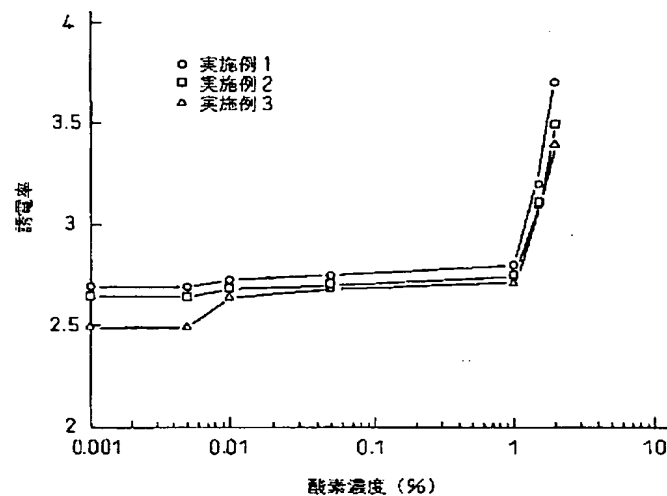
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～3の結果を示すグラフである。

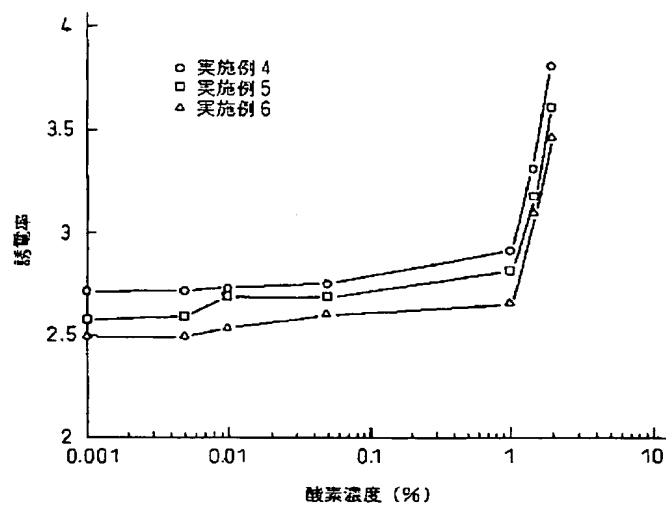
【図2】実施例4～6の結果を示すグラフである。

【図3】実施例7～9の結果を示すグラフである。

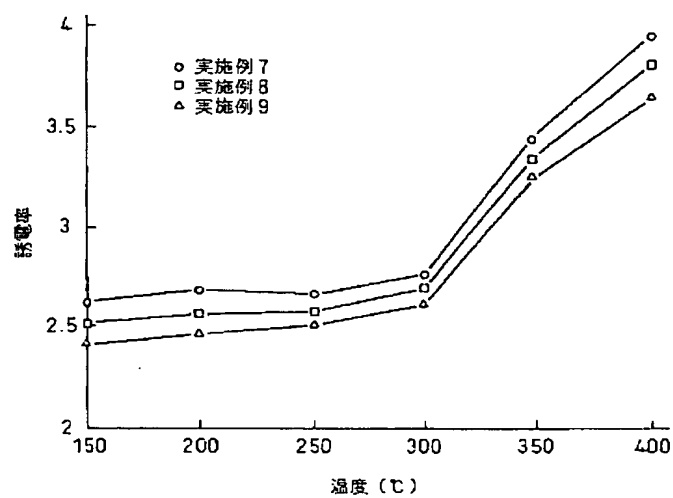
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 片山 倫子  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 山口 城  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内